

補助事業番号 2018M-109

補助事業名 平成30年度IoT時代に向けた超高速充電可能な薄膜電池開発補助事業

補助事業者名 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 一杉研究室 教授 一杉太郎

## 1 研究の概要 (<http://www.apc.titech.ac.jp/~thitosugi/>)

本研究では、急速充電可能な全固体薄膜リチウム電池の実現に向けて電池の内部抵抗低減を目指した研究を展開しました。この研究は次世代電池として期待される全固体電池のさらなる高出力化に向けた研究にもつながります。

内部抵抗低減への鍵は、高いイオン伝導率を有する固体電解質を用いた薄膜電池の作製と、固体電解質と電極が形成する「界面抵抗の低減」が握っています。

特に後者において、正極/固体電解質界面における電荷移動抵抗の低減が課題となっています。電池の中では、Li イオンは正極と固体電解質の界面を必ずまたがねばなりません。その時に、Li イオンが移動しにくい場合、抵抗が発生します。したがって、界面をスムーズにまたぐことが可能な界面の設計が必要です。しかし、それは容易ではありません。界面は電池内部に埋もれているため、界面の構造や反応に寄与している面積を決定することが難しいのが実情です。そこで、新しいアプローチによる研究が望まれています。

このような中で我々は、エピタキシャル薄膜作製技術を応用した全真空プロセスにより、ガス吸着汚染のない清浄界面を作製し、極めて低抵抗な  $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$  界面の形成 ( $8.6 \Omega\text{cm}^2$ ) に成功しています[1]。薄膜技術を用いているので、界面の構造や反応に寄与する面積を把握することが可能で、定量的な研究を展開することができます。そして、本研究では、 $\text{LiCoO}_2$  清浄表面に対して様々なガスを曝露し、大気中の  $\text{H}_2\text{O}$  が界面抵抗上昇を引き起こすことを明らかにしました。さらに、この  $\text{H}_2\text{O}$  吸着後の界面抵抗上昇を回復するプロセスの開発を目指し、アニール処理(熱処理)の効果を調べました。

## 2 研究の目的と背景

あらゆるモノをインターネットにつなぐ IoT 技術の盛り上がりから、通信やセンサなどのデバイス産業が活気づいています。それらデバイスに電力供給する電池として、機器の超小型化に対応した薄膜リチウム電池の開発が重要です。

電池において、「急速に充電できる」ということが非常に重要です。急速充電が可能な電池であるためには、電池の内部抵抗が小さいことが要求されます。内部抵抗が小さいということは、より多くの電流を流せる可能性が高いということです。電池内で充電するときには正極材料から負極材料に Li イオンを移動させる必要があります。その際、大電流を流すことができるという特性は、単位時間あたりに移動することができ Li イオンの量が大き

く、短時間で充電することにつながります。そして、電池が短時間でさっと充電できるという利点から新たなアプリケーションの開拓が期待できます。しかし、界面抵抗が小さい電池はいまだ開発途上です。したがって、界面抵抗の減少に向け、活発な研究が展開されています。

### 3 研究内容: 界面抵抗の低抵抗に関する研究

本研究では、 $\text{LiCoO}_2$  清浄表面に対して様々なガスを曝露し、大気中の  $\text{H}_2\text{O}$  が界面抵抗上昇を引き起こすことを明らかにしました。さらに、この  $\text{H}_2\text{O}$  吸着後の界面抵抗上昇を回復するプロセスの開発を目指し、アニール処理(熱処理)の効果を調べました。

図1に示すような全固体薄膜電池を作製しました。ここでは作製方法の詳細は省き、結果だけを述べます。

図2に「 $\text{H}_2\text{O}$  曝露なし(黒)」、「 $\text{H}_2\text{O}$  曝露のみ(青)」、「 $\text{H}_2\text{O}$  曝露+アニール処理(赤)」の各薄膜電池のサイクリックボルタメトリ測定結果を示します。Li 脱挿入反応に由来する  $\sim 3.9$  V 付近の酸化還元電流値が、アニール処理を施すと 20 nA から 180 nA へと上昇し、「 $\text{H}_2\text{O}$  曝露なし」のものとほぼ同等の電池となることがわかりました。つまり、アニール処理は界面抵抗低減に極めて有効であることがわかりました。

電気化学インピーダンス測定から算出される界面抵抗値は、アニール処理により  $180 \Omega\text{cm}^2$  から  $12 \Omega\text{cm}^2$  へと大幅に減少し、「 $\text{H}_2\text{O}$  曝露なし」の試料( $15 \Omega\text{cm}^2$ )と同等の極めて低い値を示しました。なお、 $\text{H}_2\text{O}$  曝露直後の真空アニール処理( $200^\circ\text{C}$ , 60 min)や  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  成膜後の段階でのアニール処理( $150^\circ\text{C}$ , 60 min)では界面抵抗値は  $>150 \Omega\text{cm}^2$  であり、改善の効果は見られませんでした。したがって、Li 負極まで蒸着された「電池構造でのアニール処理」が鍵であることが明らかになりました。以上より、電池アニール処理による低抵抗界面の形成に成功しました。

[1]: M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Nano Lett.*, 15,1498-1502 (2015).

[2]: 小林 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 18p-223-14 (2018).

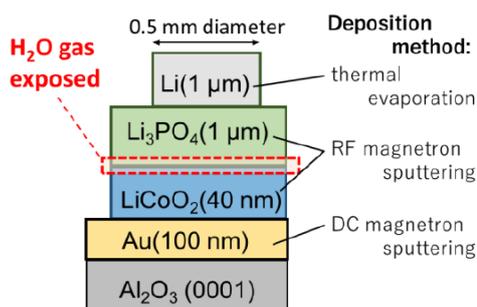


図1. 作製した全固体薄膜リチウム電池の模式図を示します。LiCoO<sub>2</sub> 正極表面を  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  等に曝して、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  固体電解質と正極表面が形成する界面の抵抗値を計測しました。各薄膜の成膜法を右に示しています。

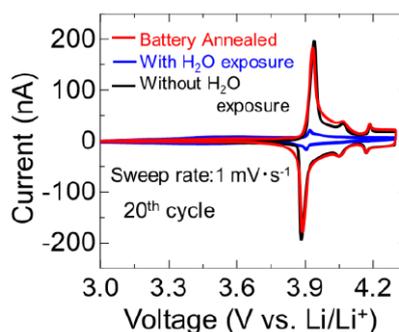


図2. 作製した電池のサイクリックボルタモグラムを示します。真空中で作製したもの、 $\text{H}_2\text{O}$  曝露したもの、そして、アニール後のものを比較しています。アニールすると、極めて良好な電池に戻ることが明らかになりました。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

全固体電池の実用化が期待されます。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

リチウムイオン電池は電気化学分野の研究であり、「私たちが専門とする固体物性研究とは無縁だ」とずっと思っていました。しかし、共同研究の縁があってこの分野に足を踏み入れると、その考えは一変しました。特に今、全固体リチウム電池に関心が集まっています。この電池はすべて固体材料から構成されているため、まさに、固体物性研究者の出番です。

共同研究開始当初には言葉や習慣の壁に困惑しましたが、落ち着いて電池研究を見わたすと、電池動作についてわかっていないことがまだまだ多いということ学びました。実デバイス電極では導電助剤、集電体、結着剤などが電極材料と混ぜ合わされ、Li イオンの拡散経路、反応に寄与する界面構造、さらには、その反応面積も知られておらず、定量的な物性研究が難しいのが実情です。そのため、電池反応の背後にある物理と化学は未解明な点が多く、非常にチャレンジングな研究分野です。

そこで、我々は、固体電気化学研究に、固体物理学、あるいは、応用物理学の知見を導入し、全固体電池研究を飛躍的に発展させたいと願っています(図3)。

特に解決したい課題の一つは、本研究でとりくんだ、固体電解質/電極界面の界面抵抗低減です。すなわち、固体電解質/電極界面をまたぐリチウムイオンのコンダクタンス(伝導性)をいかに向上し、界面抵抗を低減するのか、という点です。我々の研究以前には、

- 1) 全固体 Li 電池の界面抵抗は、液体系の電解質/電極界面抵抗よりも小さくなるのか？
- 2) もし小さくなるならば、その定量的な値は何か？

という点がわかっていませんでした。すなわち、全固体リチウム電池は、液体系を上回る性能を本当に出せるのか、我々の知る限り、明確な実験的証拠はありませんでした。

そこで、我々は酸化物薄膜エピ技術を活用し、清浄、かつ構造を規定した界面を有するモデル薄膜電池を作り、各種物理的手法を用いて研究を進めました。その結果、上記の疑問に答えることができました。つまり、 $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2$  界面において、 $8.6 \Omega\text{cm}^2$  を実現することに成功しました。この界面抵抗は従来の固体電解質/電極界面抵抗よりも小さく、さ



図 3: 我々の研究ビジョン: 固体物理(応用物理)と電気化学研究を融合し、新たな領域を切り拓く。

らにその値は、液体系の電解質/電極界面抵抗よりも小さくなることがわかりました。この結果は全固体電池の将来性の高さを示しており、研究者・技術者に元気を与える結果です。

そして本研究では、界面抵抗が向上する要因を明らかにし、さらに一旦向上した抵抗を低抵抗化する方策を見出しました。

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1. 小林 他、"Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固体電解質/LiCoO<sub>2</sub>正極のガス吸着界面形成による電池特性変化" 第79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018年9月、予稿
2. 小林 他、"Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>固体電解質/LiCoO<sub>2</sub>正極界面への吸着ガス導入による界面抵抗変化" 第44回 固体イオニクス討論会、2018年12月、予稿
3. Kobayashi *et al.*, "Annealing a solid-state battery drastically reduces a solid-electrolyte/solid interface resistance" A3 Joint Seminar、2019年1月、予稿

## 7 補助事業に係る成果物

現在、論文執筆中

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京工業大学 物質理工学院

(トウキョウコウギョウダイガク ブッシツリコウガクイン)

住 所： 〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1 E4-9

担 当 者： 教授 一杉 太郎 (ヒトスギタロウ)

担 当 部 署： 一杉研究室 (ヒトスギケンキュウシツ)

E - m a i l : [hitosugi.t.aa@m.titech.ac.jp](mailto:hitosugi.t.aa@m.titech.ac.jp)

U R L : <http://www.apc.titech.ac.jp/~thitosugi/>